

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-113652

(43)Date of publication of application : 07.05.1996

(51)Int.Cl. C08J 3/12

(21)Application number : 06-264638

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1994

(72)Inventor : MISHIMA KENJI
YAMAGUCHI SHOHACHIRO
MORIYASU TSUNEO

(30)Priority

Priority number : 06224246 Priority date : 24.08.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF FINE POLYMER PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce fine polymer particles stably without adversely affecting the environment by dissolving a solid polymer material in a supercritical phase using specific substances and allowing the resultant soln. to rapidly expand.

CONSTITUTION: A solid polymer material. pref. a synthetic resin or a coating powder, is dissolved in a supercritical phase using carbon dioxide and at least one polar org. solvent selected from among methanol, ethanol, propanol, and acetone and the resultant soln. is allowed to rapidly expand. The solid polymer material pref. comprises at least one material selected from among an acrylic resin, a polyester resin, an epoxy resin, an acrylic clear coating powder, an acrylic enamel coating powder, and a polyester enamel coating powder.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-113652

(43) 公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 J 3/12

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平6-264638

(22) 出願日 平成6年(1994)10月3日

(31) 優先権主張番号 特願平6-224246

(32) 優先日 平6(1994)8月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 平成6年7月20日～7月21日、化学工学会関西支部・徳島化学工学懇話会共催の「化学工学会徳島大会講演」において文書をもって発表

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 三島 健司

福岡市南区向新町2丁目6-15 リバーコート大橋南304号

(72) 発明者 山口 昌八郎

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 森安 恒夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 安富 康男

(54) 【発明の名称】 高分子微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 環境に悪影響を及ぼさずに、高分子固体原料特に粉体塗料原料を、安定的に微粒子化する方法を提供する。

【構成】 高分子固体原料を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることを特徴とする高分子微粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子固体原料を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させることを特徴とする高分子微粒子の製造方法。

【請求項 2】 高分子固体原料が、合成樹脂又は粉体塗料である請求項 1 記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項 3】 合成樹脂又は粉体塗料が、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルクリヤー粉体塗料、アクリルエナメル粉体塗料及びポリエステルエナメル粉体塗料よりなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 2 記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項 4】 高分子固体原料が、粉体塗料である請求項 1 記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項 5】 極性有機溶媒が、メタノール、エタノール、プロパノール及びアセトンよりなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 1、2、3 又は 4 記載の高分子微粒子の製造方法。

【請求項 6】 急速膨張させるにあたり、使用圧力及び吹き付け距離のうち少なくとも 1 つを制御することにより、製造する高分子微粒子の粒径分布を制御することを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の高分子微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子固体原料を微粒子化する方法に関し、更に詳しくは、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ急速膨張させることによる高分子微粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 合成樹脂及びこれを含む塗料等の高分子固体原料等を微粒子化することは、これらの利用価値を高めることから種々行われている。従来、高分子固体原料の微粒子化は、粉碎、反応法等により行われることが多かった。粉碎による高分子固体原料の微粒子化は、多くの機械的エネルギーを要し、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以下の微粒子を効率よく製造することは困難であった。また、粉碎時に不純物が混入したり、粒子の歪みが生じる等の問題があった。反応法による高分子固体原料の微粒子化では、溶媒等の不純物の混入のおそれがあり、製造した微粒子の精製が困難である等の問題があった。

【0003】 田中らによる文献（「高圧力の科学と技術」1巻、4号、263～271頁（1992））には、高温高压下の超臨界水に無機酸化物や高分子を溶解した後、急速膨張することにより、溶けきれなくなった溶質が微粒子、繊維及び薄膜等となって析出するRESSの原理を利用して、 SiO_2 を微粒子化する技術が記載されている。このRESSの原理は、超臨界物に固体を溶解した状態で急速膨張させるところに特徴があったが、この技術は、超臨界水を利用するものであり、また SiO_2 の微粒子の製造に関するものであったので、高

分子固体原料の製造に実際に応用できる可能性を示唆するものではなかった。

【0004】 特表昭61-500210号公報には、有機溶媒の使用量を削減する目的で、塗料原料となるアクリル樹脂等を単独でも溶解するトルエン等の極性を持たない有機溶媒と超臨界流体との混合溶媒を形成させて急速膨張させることにより、微粒子又は薄膜を製造する技術が開示されている。

【0005】 しかしながら、特表昭61-500210号公報開示の技術は、有機溶媒のなかでも極性を有しないトルエン等を使用して高分子固体原料を溶解させた状態で急速膨張をさせるため、急速膨張後においても有機溶媒が残存し、この残存有機溶媒が高分子固体原料を再び溶解するので、安定的に微粒子化できない等の問題があった。更に、トルエン等の有機溶媒は人体に有害であるが、上記工程中に揮発することとなり、環境保護上の問題点があった。

【0006】 ところで、自動車、家電製品等の塗装にあたっては、種々の塗料が使用されている。近年、VOC規制が叫ばれるようになり、これらのうち、環境を汚染するおそれがある溶剤型塗料に代わるものとして水性塗料及び粉体塗料が注目されるようになった。しかしながら、水性塗料は、溶剤型塗料に比較して性能が劣る欠点を有しており、例えば、湿度からの影響を避けることができず、また揮発性の悪さから本質的に粘性制御の困難性を解決することができなかった。

【0007】 上記事情から、最近では粉体塗料が注目され、その品質の向上が望まれるようになった。粉体塗料の性能を向上させるためには、その微粒子を $30\sim 50\mu\text{m}$ 程度の粒子径とし、しかも粒子径の分布を一定の範囲内に制御する必要があった。

【0008】 更に、粉体塗料は、本質的に静電気の吸着力を応用して塗面に塗布し加熱熔融させて硬化させ、これにより塗膜を形成させるものであるから、スプレー等による塗面への塗布の工程において過剰分が生じることを避けることができないものであった。そこで、スプレー等の塗面への塗布工程の後に生じる過剰分を回収し再利用することができれば、経済面での利点が大きくまた環境保護の点からも優れたものとなるが、粉体塗料中に溶媒その他の異物が混入している場合には、塗布後の過剰分の再利用をすることが困難であった。

【0009】 粉体塗料は、これまで、高分子固体原料である固形塗料をペレット状に製造し、これを機械的に粉碎して製造するのが通常であった。この粉碎により製造された粉体塗料は、その粒子径を均一にするのが難しく、塗面への塗布したときに薄膜を形成させることが困難であることから、ガードレール、鋼管等の一定の用途のみに限定されているのが現状であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記に鑑

み、環境に悪影響を及ぼさずに、高分子固体原料特に粉体塗料原料を、安定的に微粒子化する方法を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、高分子固体原料を、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、その後急速膨張させることにより高分子微粒子を製造するところにある。

【0012】また本発明の要旨は、上記方法において、超臨界相を急速膨張させるにあたり、使用圧力及び吹き付け距離のうち少なくとも1つを制御することにより、製造する高分子微粒子の粒径分布を制御するところにある。

【0013】本発明の製造方法を適用することができる高分子固体原料としては特に制限されず、一般に使用されている合成樹脂及びこれを含有する塗料等を挙げることができる。このようなものとして、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリルクリヤー粉体塗料、ポリエステルエナメル粉体塗料等を挙げることができる。

【0014】本発明の製造方法は、特に上記高分子固体原料が粉体塗料である場合には、利用価値の高いものである。上記粉体塗料としては、通常自動車、家電製品等の塗装に使用されるものであれば特に限定されず、例えば、アクリルクリヤー粉体塗料、ポリエステルエナメル粉体塗料等を挙げることができる。

【0015】本発明においては、二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて、上記高分子固体原料を超臨界相に溶解する。上記極性有機溶媒としては特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン等を挙げることができる。上記極性有機溶媒は、トルエン等の非極性溶媒とは異なり、微粒子化した高分子を溶解することがなく、特に粉体塗料を製造する場合には微粒子中に混入するおそれがない。また、いずれも人体への影響が少なく、環境汚染の心配がない。

【0016】本発明においては、上記高分子固体原料を、二酸化炭素及び上記極性有機溶媒を用いて超臨界相を形成させ、急速膨張させる装置を用いて、微粒子の製造を行う。本発明で使用される微粒子製造装置としては、例えば、図1に示すようなRESSの原理による超臨界流体を用いた装置を使用することができる。上記微粒子製造装置は、ポンプ1からストップバルブV-2までの昇圧部及びその下流の抽出部よりなる。

【0017】昇圧部は、下記よりなる。ポンプ1は、液体二酸化炭素を昇圧用ポンプ5へ送るため、サイフォン式の二酸化炭素ポンプを用いる。ポンプから送られる液体二酸化炭素中の水分を除去するために、ポンプとポンプの間に乾燥管2を置く。乾燥管の仕様は、材質SUS316、最高使用圧力20MPa、内径35.5mm、長さ310mmでよい。

【0018】また、乾燥剤には、例えば、モレキュラーシーブ5A(1/16inch Pellet、GLサイエンス社製)を使用する。乾燥管により水分を除去された液体二酸化炭素は、冷却ユニット3、例えば、BL-22(ヤマト科学社製)によって約-12℃に保たれたエチレングリコールにより冷却され、昇圧用ポンプ5(ガス供給ポンプ)に送られる。ガス供給ポンプは、高圧用シングルプランジャーポンプ、例えば、APS-5L(最大圧力58.8MPa、常用圧力49.0MPa、流量0.5~5.2ml/min、GLサイエンス社製)を使用する。

【0019】ポンプヘッド部分には、液体二酸化炭素の気化を防ぐために冷却ユニットを装着している。また、ガス供給ポンプ内にゴミ等の不純物が混入することを防ぐためにフィルター4として、例えば、FT4-10型(GLサイエンス社製)を使用する。フィルターの細孔平均径は約10μmでよい。系内の圧力は、圧力調節弁V-1により任意の圧力に設定される。圧力調節弁は、±0.1MPaで系内の圧力を制御でき、最大使用圧力は41.5MPa(415bar)程度がよく、例えば、26-1721-24(TESCOM社製)を使用する。系内の圧力は、圧力計6で測定する。圧力計は、例えば、ブルドン式のLCG-350(最大使用圧力34.3MPa、GLサイエンス社製)を使用する。この圧力計には、上限接点出力端子が付いており、指定圧力でガス供給ポンプの電源が切れるように設置する。また、これらの圧力計の検定に、エコノミー圧力計、例えば、PE-33-A(歪ゲージ式、精度±0.3%、司測研社製)を使用する。

【0020】抽出部の圧力を制御するために、昇圧部と抽出部の間にストップバルブV-2を設置する。ストップバルブには、例えば、2Way Valve 02-0120(最大使用圧力98.0MPa、GLサイエンス社製)を用いる。また、安全のために安全弁7を設置する。安全弁は、例えば、スプリング式(AKICO社製)のもので、系内の圧力が34.3MPaで作動するように調整、検定する。なお、ポンプからフィルタまでの区間以外の昇圧部の配管には、例えば、1/16inchのステンレス管(SUS316、外径1.588mm、内径0.8mm)を用い、他の部分はすべて、例えば、1/8inchのステンレス管(SUS316、外径3.175mm、内径2.17mm)を用いる。

【0021】抽出部は、槽全体の高さ調節が可能な水恒温槽12内に設置する。水恒温槽の内容積は、80dm³がよく、例えば、温度制御器DB1000(チノー社製)により、水温を±0.1℃で制御できる。温度測温部16には、例えば、白金抵抗測温体1TPF483(チノー社製)を用いる。昇圧部から供給される液体二酸化炭素は、予熱カラム8へ送られる。予熱カラムは、溶媒(二酸化炭素)を平衡温度まで予熱し超臨界流体に

するためのものであり、例えば、1/8 inch ステンレス管 (SUS 316、外径 3.175 mm、内径 2.17 mm、長さ約 4 m) を直径 5.5 mm、長さ 140 mm のスパイラル状に変形して、水恒温槽中に設置する。

【0022】予熱カラムにより超臨界流体とした二酸化炭素は、流体の逆流を防止する逆止弁 9、例えば、SS-53F4 (最大使用圧力 34.3 MPa、AKICO 社製) を通過し、ストップバルブ V-3 及び V-4 を調節することにより被抽出試料を含む抽出セル 10 に導入される。ストップバルブ V-3 は、抽出セル内の気相部分の圧力を上昇させ試料溶液が直接噴出することを防ぐために設置した。抽出セルは、クイック開閉型抽出セル (AKICO 社製) を用いることができ、例えば、材質 SUS 316、設計圧力 39.2 MPa (400 kg/cm²)、設計温度 423.15 K (150°C)、内径 5.5 mm、高さ 220 mm、内容積 500 ml でよい。抽出セル内の塗料及び溶媒を攪拌するために変速型攪拌用モーター 11 (例えば、AKICO 社製) を設置する。攪拌速度は、20~300 rpm でよく、デジタル回転表示計により攪拌シャフトの回転数を表示できる。変速型攪拌用モーターと抽出セル内の攪拌翼は電磁式ノンシール攪拌機 (例えば、材質 SUS 316) により接続する。

【0023】セル内の圧力は、ブルドン式圧力計 13、例えば、E93004 (最大圧力 49.0 MPa、山崎計器製作所社製) により測定する。また、この圧力計の検定に、例えば、エコノミー圧力計 PE-33-A (歪ゲージ式、精度 ±0.3% FS、FS: kgf/cm²、司測研社製) を使用する。セル内の圧力上昇による爆発を防止する目的で安全弁 14 を設置する。安全弁は、スプリング式のもの (例えば、AKICO 社製) を使用し、系内の圧力が 34.3 MPa で作動するように調整、検定してある。

【0024】試料が溶解した超臨界流体 (二酸化炭素) は、保護管 15 を通り空気恒温槽 19 に導入される。保護管 15 は、例えば、1/8 inch ステンレス管 (SUS 316、外径 3.175 mm、内径 2.17 mm、長さ約 1 m) を使用する。減圧に伴う試料の凝縮及び超臨界流体 (二酸化炭素) によるドライアイスの発生を防ぐために、保護管をヒータリングシステムにより約 80°C に保持する。空気恒温槽 19 の内容積は、125 dm³ でよく、温度制御器、例えば、DB1000 (チノー社製) により、恒温槽内の温度を ±0.05°C で制御できる。超臨界流体 (二酸化炭素) 中に溶解された塗料と溶媒は、予熱カラム 8 により操作温度まで昇温され、ストップバルブ V-5 を開放することにより、ノズル 17 から噴射される。ノズルはユニジェットノズル (例えば、オリフィス直径 0.28 mm、最高使用圧力 280 kg/cm²、タングステンカーバイド社製) を用いる。その構造を図 2 に示す。噴射された高分子固体原料

は堆積させる。

【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を掲げて更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例には図 1 に示した装置を用いた。実施例中で用いた試料は、粉体状のものはそのまま用い、ペレット状のものは充填前に乳鉢を用いて完全に砕いて粉末状にして用いた。

【0026】実施例 1

(1) 抽出セル 10 の中に高分子固体原料として、アクリル樹脂 A (A-224S、成分: グリシジルメタクリレート、ステレン、メチルメタクリレート、数平均分子量 5000、軟化点 112°C、大日本インキ工業社製) 10 g 及びエタノール 300 ml を仕込み、セルを所定の位置に設置した。

(2) バルブ V-2 を閉じた状態で、ポンプ 1 より二酸化炭素を供給し、二酸化炭素を 10 分程度流し、実験装置内の漏れ試験を行った。

【0027】(3) 昇圧用ポンプ 5 により系内 (昇圧部) の圧力を 25 MPa まで上昇させた。この状態で圧力調節弁 V-1 で ±1% に操作圧力を調整し、圧力調節弁とポンプの性能をチェックするため、バルブ V-2 から上流側をしばらく操作圧力で運転した。

(4) 水恒温槽 12 を 35°C に、保護管 15 を 80°C に温度制御した。

(5) 抽出部のすべてのバルブが閉じているか確認し、バルブ V-2 を開け、抽出部へ二酸化炭素ガスを送った。

(6) バルブ V-3 を開け、抽出セル内が操作圧力になるまでしばらく放置した。

【0028】(7) 抽出セル内を攪拌モーターにより攪拌した。デジタル回転表示計により攪拌シャフトの回転速度を調整した。

(8) 系全体を操作圧力まで加圧、調整し、圧力が一定となってから抽出セル内を攪拌モーターにより攪拌して 30 分程度放置した。攪拌シャフトの回転速度はデジタル回転表示計により調整した。

(9) バルブ V-5 を開け、200 atm から 100 atm まで減圧させる間に噴射を行った。これによって超臨界流体 (二酸化炭素) 中に溶解した塗料と溶媒はノズル 17 よりパネル 18 に吹き付けた。

(10) パネル 18 と床面 (ガラス板) に堆積した微粒子を捕集した。

(11) 走査型電子顕微鏡 (SEM) (明石製作所社製) によりその粒子を観察し、SEM 像を図 3 に示した。また、島津レーザー回折式粒度分布測定装置 (SALD-2000) により粒子径を測定した。セル内圧力 200 atm、セル内温度 35°C、吹き付け距離 30 cm での平均粒径は、1.5 μm であった。

【0029】実施例 2

高分子固体原料をポリエステル樹脂（GV-150、成分：テレフタル酸、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、数平均分子量3000、日本ユピカ社製）に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200 atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30 cmでの平均粒径は、1.1 μmであった。補集した微粒子を、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、SEM像を図4に示した。

【0030】実施例3

高分子固体原料をエポキシ樹脂（YD-014、成分：ビスフェノールA/エピクロロヒドリン付加物、エポキシ価59、数平均分子量3000、東都化成社製）に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200 atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30 cmでの平均粒径は、1.4 μmであった。補集した微粒子を、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、SEM像を図5に示した。

【0031】実施例4

高分子固体原料をアクリルクリヤー粉体塗料（パウダックスA-500、配合：アクリル樹脂、硬化剤、添加剤、日本ペイント社製）に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200 atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30 cmでの平均粒径は、1.0 μmであった。補集した微粒子を、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、SEM像を図6に示した。

【0032】実施例5

高分子固体原料をポリエステルエナメル粉体塗料（パウダックスP-100、配合：ポリエステル樹脂、硬化剤、添加剤、顔料（酸化チタン）、日本ペイント社製）に代えたこと以外は実施例1と同様にして行った。セル内圧力200 atm、セル内温度35℃、吹き付け距離30 cmでの平均粒径は、6.2 μmであった。補集した微粒子を、走査型電子顕微鏡（SEM）により観察し、SEM像を図7に示した。

【0033】実施例6

圧力及び吹き付け距離が粒子径に及ぼす影響について検討した。吹き付け距離30 cm、セル内温度35℃、圧力100～250 atmの範囲における粒子径を実施例1と同様に、島津レーザー回折式粒度分布測定装置（SALD-2000）により測定し、圧力と標準偏差の関係を図8に示した。セル内圧力200 atm、吹き付け距離10～50 cmにおける粒子径を同様に測定し、吹き付け距離と粒径分布の関係を図9に、吹き付け距離と標準偏差の関係を図10に示した。

【0034】上記の結果より、圧力効果については、圧力が高いほど粒子径の標準偏差が小さくなり、分布幅が狭くなる。距離が大きくなるほど粒子径が小さくなり、分布幅は狭くなり均一な粒子が得られた。

【0035】

【発明の効果】本発明によれば、高分子固体原料を二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて超臨界相に溶解させ、急速膨張させて微粒化することにより、環境に悪影響を及ぼさず、安定的に高分子固体原料を微粒化し、粉体塗料及び粉体樹脂を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により二酸化炭素及び極性有機溶媒を用いて、急速膨張により高分子微粒子を製造する装置を示す図である。

【図2】本発明で用いたノズル（オリフィス直径0.28 mm、最高使用圧力280 kg/cm²）の構造を示す図である。単位はmmである。

【図3】35℃、200 atmから急速膨張させて得られたアクリル樹脂微粒子のSEM像である。

【図4】35℃、200 atmから急速膨張させて得られたポリエステル樹脂微粒子のSEM像である。

【図5】35℃、200 atmから急速膨張させて得られたエポキシ樹脂微粒子のSEM像である。

【図6】35℃、200 atmから急速膨張させて得られたアクリルクリヤー粉体塗料微粒子のSEM像である。

【図7】35℃、200 atmから急速膨張させて得られたポリエステルエナメル粉体塗料微粒子のSEM像である。

【図8】粒径分布における標準偏差と圧力の関係を示す図である。横軸は圧力（atm）、縦軸は標準偏差である。

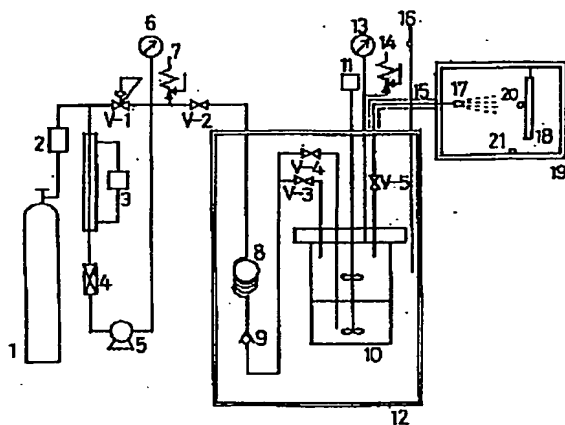
【図9】吹き付け距離と粒径分布の関係を示す図である。●は、メディアン径、○は、分布幅を示す。横軸は吹き付け距離（cm）、縦軸は粒子径（μm）である。

【図10】粒径分布における吹き付け距離と標準偏差の関係を示す図である。横軸は吹き付け距離（cm）、縦軸は標準偏差である。

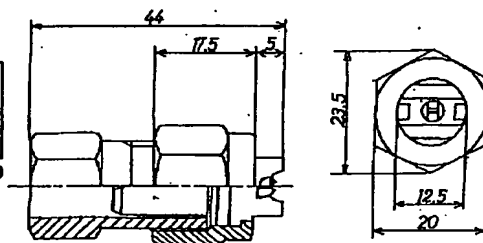
【符号の説明】

- 1 ポンベ
- 5 昇圧用ポンプ
- 10 抽出セル
- 12 水恒温槽
- 18 パネル

【図 1】

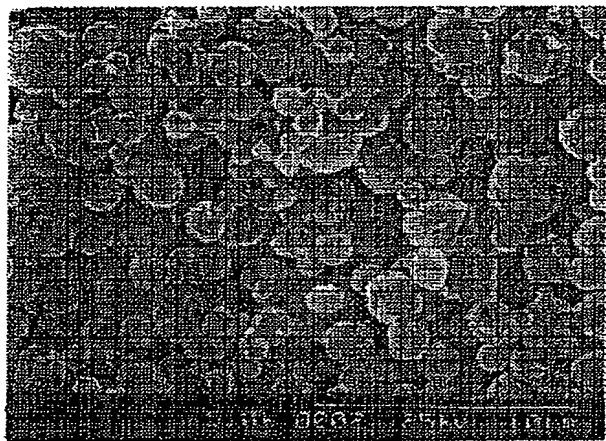


【図 2】

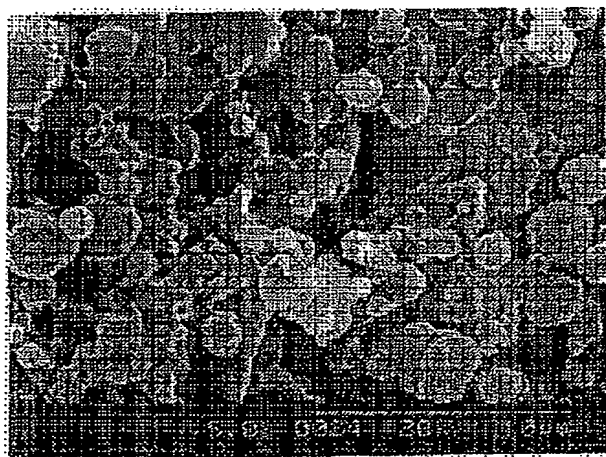


【図 4】

【図 3】



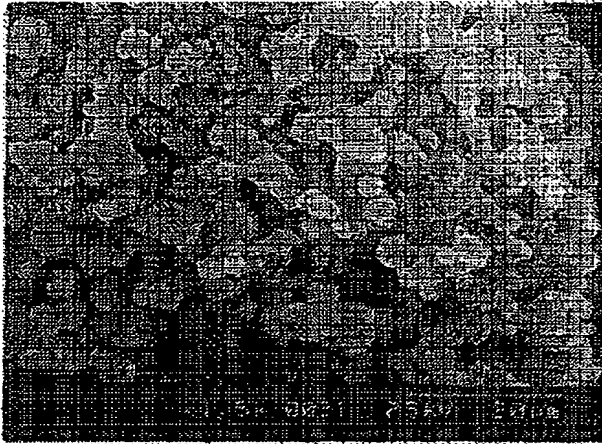
【図 5】



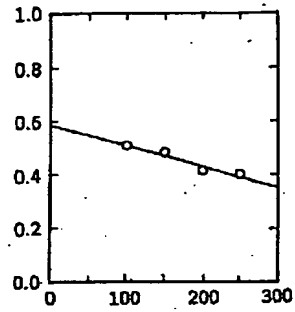
【図 6】



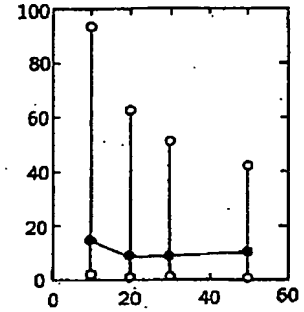
【図7】



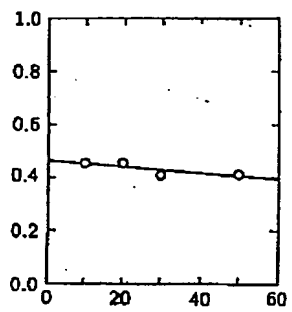
【図8】



【図9】



【図10】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.